



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C06D 5/00, C06B 43/00, 29/00, 31/00, 45/20, B60R 21/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/12849</p> <p>(43) 国際公開日 1997年4月10日 (10.04.97)</p>														
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02796</p> <p>(22) 国際出願日 1996年9月27日 (27.09.96)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平7/253309</td> <td>1995年9月29日 (29.09.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平7/353203</td> <td>1995年12月29日 (29.12.95)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/59405</td> <td>1996年3月15日 (15.03.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/234977</td> <td>1996年9月5日 (05.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/234987</td> <td>1996年9月5日 (05.09.96)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) 日本工機株式会社(NIPPON KOKI CO., LTD.)(JP/JP) 〒105 東京都港区西新橋2丁目36番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者: および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 吉田忠雄(YOSHIDA, Tadao)[JP/JP] 〒340 埼玉県草加市松原3丁目C26-304 Saitama, (JP) 清水康夫(SHIMIZU, Yasuo)[JP/JP] 〒770 徳島県徳島市庄町1-44-8 Tokushima, (JP) 原 一男(HARA, Kazuo)[JP/JP] 〒771-01 徳島県徳島市川内町加賀須野463-10</p>	特願平7/253309	1995年9月29日 (29.09.95)	JP	特願平7/353203	1995年12月29日 (29.12.95)	JP	特願平8/59405	1996年3月15日 (15.03.96)	JP	特願平8/234977	1996年9月5日 (05.09.96)	JP	特願平8/234987	1996年9月5日 (05.09.96)	JP	<p>大塚今切察 Tokushima, (JP) 千々和史郎(CHIJIIWA, Shiro)[JP/JP] 〒534 大阪府大阪市都島区友誼町1-5-6-516 Osaka, (JP) 前川 司(MAEKAWA, Tsukasa)[JP/JP] 〒773 徳島県小松島市中田町字奥林77-1 Tokushima, (JP) 大西淳一(ONISHI, Junichi)[JP/JP] 〒770 徳島県徳島市末広2丁目1-105-9 Tokushima, (JP) 住友 茂(SUMITOMO, Shigeru)[JP/JP] 〒779-31 徳島県徳島市国府町井戸字左ヶ池1-11 Tokushima, (JP) 鹿住 幸(KAZUMI, Takashi)[JP/JP] 〒961 福島県西白河郡西郷村大字米字中山前65-1 Fukushima, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公 開される。</p>
特願平7/253309	1995年9月29日 (29.09.95)	JP														
特願平7/353203	1995年12月29日 (29.12.95)	JP														
特願平8/59405	1996年3月15日 (15.03.96)	JP														
特願平8/234977	1996年9月5日 (05.09.96)	JP														
特願平8/234987	1996年9月5日 (05.09.96)	JP														
<p>(54)Title: GAS GENERATOR FOR AIR BAG</p> <p>(54)発明の名称 エアバッグ用ガス発生剤</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A gas generator for air bags comprising (1) biscarbamoylethydrazine as a base of the generator, (2) a salt of oxoacid of halogen as an oxidizing agent, (3) a nitrate as another oxidizing agent, and (4) a combustion catalyst as the active ingredients. This generator has a proper combustion performance and a low combustion temperature, generates a gas lowered in the content of toxic components such as CO and NOx and that of emitted suspended particles, is excellent in heat stability, and is preferably far superior to azide and non-azide gas generators of prior art in safeness.</p>																

(57) 要約

本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、(1) ガス発生基剤であるビスカルバモイルヒドラジン、(2) 酸化剤であるオキソハロゲン酸塩、(3) 酸化剤である硝酸塩、及び(4) 燃焼触媒を有効成分とするものである。本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、適度な燃焼性能を有し、燃焼温度が低く、その燃焼により生成するガス中のCO、NO_x等の有毒成分の濃度が低く、放出される浮遊粒子状物質の濃度が低く、熱安定性が良好で、しかも従来のアジド系及び非アジド系ガス発生剤に比べて安全性が顕著に高いという好ましい特性を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BB	バルバドス	GG	ガイアナ	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	VI	ヴィア	TG	トーゴ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KZ	カザフスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール	KR	大韓民国	NL	オランダ	US	米国
CM	カムeroon	KG	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KK	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LK	スリランカ	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

明 細 書

エアバッグ用ガス発生剤

技 術 分 野

本発明は、エアバッグ用ガス発生剤に関する。

- 5 本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、適度な燃焼性能を有し、燃焼温度が低く、その燃焼により生成するガス中のCO、NO_x等の有毒成分の濃度が低く、放出される浮遊粒子状物質の濃度が低く、熱安定性が良好で、しかも従来のアジド系及び非アジド系ガス発生剤に比べて
- 10 安全性が顕著に高いという好ましい特性を有する。

背 景 技 術

- 自動車の安全性に対する要求が一層高まる中、エアバッグシステムの需要は飛躍的に増大しつつある。エアバッグシステムは、自動車が高速で衝突した際、ハンドル
- 15 やダッシュボード等の内部に装着されたナイロン製バッグ（エアバッグ）を膨張させることにより、乗員が車両内の各部に衝突して死傷するのを防止しようとするものであり、バッグの膨張には、該システム中のインフレーター（ガス発生容器）に装填されたガス発生剤が燃焼し
- 20 て発生するガスが利用される。

エアバッグ用ガス発生剤には種々の性能が要求されるが、特に次の6つの要件が重要である。

第 1 の要件は「インフレーター内で適度な燃焼速度を示すこと」である。エアバッグシステムにおいては、自動車への衝撃をセンサーで検知し、それが真の衝突であるか否かを判断し、真の衝突であればインフレーター内のガス発生剤に点火し、ガスを放出してエアバッグを膨らませ、乗員の体特に頭部を保護する。即ち、自動車が衝突すると、ある時間をおいて乗員の頭部が移動し始めるので、この頭部の移動に合わせてエアバッグが展開する必要がある。従って、ガス発生剤の燃焼速度が速すぎても、また遅すぎても不適當である。

第 2 の要件は「燃焼温度が低いこと」である。ガス発生剤の燃焼温度が高くと、バッグ中に放出されるガス温度が高くなってバッグを損傷し、更にはバックの損傷により外部に漏れたガスが乗員に火傷を負わせることがある。また、通常、燃焼の際には固形物が副生するが、インフレーターとバッグとの間に設けられたフィルターによって除去され、放出されるガス中には含まれない。ところが、燃焼温度が高くと、前記固形物が気化してガスと共にバッグ中に放出され、そこで凝縮して浮遊粒子状物質となり、バッグを損傷させることもある。

第 3 の要件は「燃焼により生成するガス中の CO や NO_x 等の有毒成分濃度が低いこと」である。エアバッグ

システムにおいては、膨張したバッグに乗員が衝突する衝撃を和らげるために、バッグは膨張直後ガスの一部を車内に放出して幾分収縮するが、有効成分濃度が高いと、乗員が中毒を起こす可能性がある。

- 5 第4の要件は「熱安定性が良いこと」である。ガス発生剤は通常10数年以上の長期寿命を持たなければならない。ガス発生剤は、自動車が晒される程度の温度、特に夏季の高温によって分解しないことは必須条件である。

- 10 第5の要件は「原料、中間体及び製品の安全性が高いこと」である。安全性の中でも、衝撃着火性（衝撃に対する着火感度）が低いことが重要である。衝撃着火性が高いと、取扱い上の危険性が大きく、混合や成型等の製造工程で爆轟が起こり易く、周囲の設備や環境を破壊したり、更には人体に致命傷を負わせる虞れもある。

- 15 第6の要件は「毒性が低いこと」である。ガス発生剤の原料、中間体及び製品の毒性が高いと、製造及び廃棄の際に問題を起こす可能性がある。

- 20 従来からエアバッグ用ガス発生剤としては、アジ化ナトリウムをガス発生基剤とするアジド系ガス発生剤が汎用されている。アジド系ガス発生剤は、上記第1～第4の要件を充たす優れたガス発生剤であるが、衝撃着火性が高いという欠点があり、その製造作業等における取り

扱いには注意を要する。また、アジ化ナトリウムは毒性を有するため、取り扱い作業においては防護設備等が必要となる。更に、アジ化ナトリウムを使った作業の排水処理には専用の処理設備が必要となる等の欠点がある。

- 5 環境保全及び作業や使用者の安全性を重視する考え方が主流である現状にあっては、上記のような欠点を有するアジド系ガス発生剤は好ましくないものであり、アジ化ナトリウムに代る非アジド系ガス発生基剤の開発が強く要望されている。
- 10 上記アジド系ガス発生剤の代替品としては、例えば、アゾジカルボンアミド（ADCA）等の含窒素有機化合物と酸化剤とを含む非アジド系ガス発生剤が知られている（特開平6-32689号公報、特開平6-32690号公報、特開平6-227884号公報等）。
- 15 該ガス発生剤は、従来のアジド系ガス発生剤と同程度の適度な燃焼速度を示すと共に、衝撃着火性が低く、爆轟性や毒性も著しく低い。更に燃焼温度、ガス中のCOやNO_x等の有効成分の濃度等も実用に供し得る程十分に低い、より一層の低減化が望まれている。加えて、こ
- 20 の非アジド系ガス発生剤は、熱安定性の面でも更なる改良が要望されている。

特開平7-300383号公報には、熱安定性に優れ

た非アジド系ガス発生剤として、ビスカルバモイルヒドラジン（ヒドラゾジカルボンアミド）とオキソハロゲン酸塩とを有効成分とする組成物が開示されている。しかしながら、該ガス発生剤は高い爆轟性を示し、危険である。更に燃焼温度が高いことに加え、その燃焼の際に、浮遊粒子状物質になり易い塩化カリウムが多量に副生するという欠点をも有している。

ドイツ公開公報第19516818号には、ビスカルバモイルヒドラジンとオキソハロゲン酸塩、硝酸塩等の酸化剤と第III、IV、V、VI周期の金属の硫酸塩水和物、硝酸塩水和物、炭酸塩、炭酸塩水和物、水酸化物、水酸化物水和物等の減熱剤とを有効成分とするガス発生剤が記載されている。しかしながら、該ガス発生剤は、燃焼性能が充分とは言えず、不完全燃焼を起こす場合が多い。不完全燃焼を起こすと、エアバッグが瞬時に膨張しないという重大な欠陥を生ずる。

発 明 の 開 示

本発明の1つの目的は、従来のアジド系及び非アジド系ガス発生剤と同等以上の燃焼速度、燃焼温度を示し、ガス中のCO、NO_x等の有毒成分濃度がより一層低く、熱安定性にも顕著に優れたエアバッグ用ガス発生剤を提供することにある。

本発明の他の 1 つの目的は、上記非アジド系ガス発生剤と比較して、衝撃着火性、爆轟性及び毒性が著しく低く、また放出される浮遊粒子状物質の濃度が低い、エアバッグ用ガス発生剤を提供することにある。

- 5 本発明の他の 1 つの目的は、不完全燃焼を起こすことのないエアバッグ用ガス発生剤を提供することにある。

本発明のその他の特徴は以下の記載により明らかにする。

- 10 本発明によれば、(1) ガス発生基剤であるビスカルバモイルヒドラジン、(2) 酸化剤であるオキソハロゲン酸塩、(3) 酸化剤である硝酸塩、及び(4) 燃焼触媒を有効成分とするエアバッグ用ガス発生剤が提供される。

- 15 また、本発明によれば、(1) ガス発生基剤であるビスカルバモイルヒドラジン、(2) 酸化剤であるオキソハロゲン酸塩又は硝酸塩、及び(3) 燃焼触媒を有効成分とするエアバッグ用ガス発生剤が提供される。

- 20 本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、上記第 1 ～ 第 6 の要件を全て満足するものである。即ち、本発明のエアバッグ用ガス発生剤は、不完全燃焼を起こすことなく、従来のアジド系及び非アジド系ガス発生剤と同等以上の燃焼速度、燃焼温度を示し、ガス中の CO、NO_x 等の

有毒成分濃度がより一層低く、衝撃着火性、爆轟性及び毒性が著しく低く、放出される浮遊粒子状物質の濃度が低く、熱安定性にも顕著に優れたものである。

本発明のエアバッグ用ガス発生剤のガス発生基剤であるビスカルバモイルヒドラジン（別名ビウレア又はヒドラゾジカルボンアミド）は、主に、ADCAの原料として使用されてきた化合物である。ビスカルバモイルヒドラジンは、上記以外には、塩化ビニル樹脂等の耐薬品性及び耐熱性の高い合成樹脂をADCAにより発泡させる際に、発泡セルの形状を整えるためのセル核剤として用いられているに過ぎない。

ビスカルバモイルヒドラジンは、ADCAよりも更に熱安定性が高く、アルカリに対する安定性も顕著に高いので、酸化剤や燃焼触媒等の選択範囲が広がるという利点を有し、本発明ガス発生剤の熱安定性の顕著な向上にも寄与している。またビスカルバモイルヒドラジンは毒性が非常に低く、爆発危険性もないので、その点で本発明ガス発生剤の安全性の向上に寄与している。

本発明において、ビスカルバモイルヒドラジンは市販品をそのまま使用してもよい。また、その粒度は特に制限されず、例えばその配合量、併用する他の成分種類や配合比率、エアバッグの容量等の各種条件に応じて広い

範囲から適宜選択すればよい。

尚、ビスカルバモイルヒドラジンは結晶形状が鱗片状又は板状であり、粒子同士の結合力が弱いため、製剤化の際の成形性が不十分になる場合が認められる。本発明
5 においては、このような場合をできる限りなくすために、後記するバインダーを通常のアジド系ガス発生剤の場合（0.5～2.0重量部程度）より多く添加したり（2.0～10重量部程度、好ましくは3～6重量部程度）、或いはバインダーの量は変更せずに、ビスカルバ
10 モイルヒドラジンを改質及び／又は微粉碎するのが好ましい。ビスカルバモイルヒドラジンの改質方法としては、例えば、ビスカルバモイルヒドラジンを無機系表面処理剤で表面処理する方法、ビスカルバモイルヒドラジンを親水性高分子化合物又はその架橋物で表面被覆する方法
15 等を挙げることができる。

まず、ビスカルバモイルヒドラジンを無機系表面処理剤で表面処理する方法について説明する。無機系表面処理剤としては公知のものを使用できるが、その中でも水溶性金属塩が好ましい。水溶性金属塩の具体例としては、
20 例えば、 $AlCl_3$ 、 $CoCl_2$ 、 $ZrCl_4$ 、 $SnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $NiCl_2$ 、 $MoCl_5$ 等の塩化

物、Al、Co、Zr、Sn、Ti、Fe、Cu、Ni、Mo等の金属の硝酸塩、 Na_4SiO_4 、 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 等の珪酸化物、 ZrCl_2O 、 NaAlO_2 等を挙げることができ、これらの中でも、 AlCl_3 、 NaAlO_2 、

- 5 FeCl_2 、 FeCl_3 等が好ましく、 NaAlO_2 等が特に好ましい。表面処理剤は1種を単独で又は2種以上を併用して使用できる。表面処理剤の使用量は特に制限されず、表面処理剤の種類、改質ビスカルバモイルヒドラジン以外のガス発生剤を構成する他の成分の種類や使用
- 10 量、得られるガス発生剤において目的とする諸性能等に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常表面処理を施そうとするビスカルバモイルヒドラジンの総重量の0.01～5重量％程度、好ましくは0.1～2重量％程度とすればよい。

- 15 表面処理は公知の方法に従って行うことができる。

例えば、表面処理剤として水溶性金属塩を用いる場合を例に取れば、ビスカルバモイルヒドラジンと水溶性金属塩を水中で混合し、この混合液を中和した後、ビスカルバモイルヒドラジンを分取し、乾燥することにより、

- 20 改質ビスカルバモイルヒドラジンを得ることができる。

ここで中和に用いるpH調整剤としては特に制限されず、公知の酸及びアルカリを使用できる。酸の具体例として

は、例えば、塩酸、硫酸、シュウ酸、硝酸、リン酸等の無機酸類、酢酸等の有機酸類等を挙げることができる。

アルカリの具体例としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア等を挙げることができる。乾燥は、ビスカルバモイルヒドラジンの熱分解温度が約 250 ~ 260 °Cであることを考慮し、通常 0 ~ 250 °C 程度、好ましくは 50 ~ 150 °C 程度の温度下に行われる。また、乾燥は通常常圧下に行われるが、減圧下に行うこともできる。尚、ビスカルバモイルヒドラジンを表面処理する前に、微粉碎したり或いは再結晶したりすることもできる。

次いで、ビスカルバモイルヒドラジンを親水性高分子化合物又はその架橋物によって表面被覆する方法について説明する。親水性高分子化合物で被覆する場合、表面被覆の方法としては、例えば、ビスカルバモイルヒドラジンの水溶液又は水分散液に親水性高分子化合物を添加し、混合すればよい。ビスカルバモイルヒドラジンは水に対する溶解度が低いので、処理効率等を考慮すると、水分散液の形態で用いるのが好ましい。混合の際には、必要に応じて、加温してもよい。

ここで親水性高分子化合物としては特に制限されず、

公知のものがいずれも使用できるが、例えば、カルボキシメチルセルロース、改質カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、微結晶性セルロース等のセルロース類、完全ケン化型ポリビニルアルコール、部分ケン化型ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類、可溶性デンプン等のデンプン類等を挙げることができる。これらの親水性高分子化合物は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

親水性高分子化合物は、そのまま又は水溶液の形態で添加できる。親水性高分子化合物の使用量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、通常処理しようとするビスカルバモイルヒドラジンの量の0.1～5重量%程度、好ましくは0.5～3重量%程度とすればよい。

また、親水性高分子化合物の架橋物によって表面被覆するには、例えば、ビスカルバモイルヒドラジンの水溶液又は水分散液に、親水性高分子化合物、オレフィン類及び水溶性重合開始剤を加え、加温下に混合すればよい。

親水性高分子化合物としては、上記と同じものを使用できる。

オレフィン類としては重合性二重結合を有する従来公知のものがいずれも使用でき、例えば、アクリル酸、メ

タクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸類、酢酸ビニル、ジビニルベンゼン等のビニル基含有化合物等を挙げることができる。また、アルキル部分が炭素数 1 ～ 4 程度の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基である（メタ）アクリル酸アルキルエステルも使用できる。該（メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸メチル等を挙げることができる。更に、（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸アリールエステルも使用できる。オレフィン類は、1 種を単独で使用でき又は 2 種以上を併用できる。オレフィン類の使用量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、通常処理するビスカルバモイルヒドラジンの量の 0. 1 ～ 3 重量％程度、好ましくは 0. 5 ～ 1 重量％程度とすればよい。

水溶性重合開始剤としては特に制限されず、従来公知のものがいずれも使用できるが、例えば、クメンヒドロキシペルオキシド等のヒドロキシペルオキシド類、水溶性のペルオクソ硫酸カリウム、ペルオクソ硫酸アンモニウム、過酸化水素、アゾビスイソプロチロニトリル、アゾビスシクロヘキサシカルボニル、アゾビス吉草酸、2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン）・2 塩酸塩等

を挙げることができる。水溶性重合開始剤は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。水溶性重合開始剤の使用量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、通常オレフィン類の使用量に対し、0.01～5重量%程度、好ましくは0.05～1重量%程度とすればよい。

加温の際の温度は特に制限はないが、通常50～90℃程度、好ましくは80℃前後とすればよい。混合に要する時間も特に制限はないが、通常30分～5時間程度、
10 好ましくは1～2時間程度とすればよい。

処理後、濾過、遠心分離等の通常の分離手段に従って改質ビスカルバモイルヒドラジンを分離し、乾燥すればよい。

更に、ビスカルバモイルヒドラジンを微粉碎する方法
15 について説明する。微粉碎は、例えば、ビスカルバモイルヒドラジンの粉末を高圧粉碎機で処理することにより製造できる。

高圧粉碎機とは、例えば装置の側面の少なくとも2方向から装置内部に高圧空気を噴出して気流を発生させて
20 粉体を粉碎し、空気圧によって装置内部に浮き上がった微粉状末を捕集する方式のものであり、具体的には、例えば、カウンタージェットミル（オランダ、アルピネ社

製)、クロスジェットミル((株)栗本鉄工所製)等を挙げる事ができる。

- 尚、本発明では、高圧粉砕機による粉砕において、空気圧、粉砕時間等を適宜選択することにより、所望の微
- 5 粉状ビスカルバモイルヒドラジンを得ることができるが、空気圧は通常 $3 \sim 8 \text{ kg f / cm}^2$ 程度、好ましくは $5 \sim 7 \text{ kg f / cm}^2$ 程度、粉砕時間は通常 $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ 程度、好ましくは $10000 \sim 15000 \text{ rpm}$ 程度とするのがよい。
- 10 本発明では、上記のようにして微粉砕されるビスカルバモイルヒドラジンのうち、通常平均粒子径 $20 \mu\text{m}$ 以下及び BET 比表面積 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のもの、好ましくは平均粒子径は $10 \mu\text{m}$ 以下及び BET 比表面積は $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを使用するのがよい。平均粒子径が
- 15 $20 \mu\text{m}$ を著しく越えるか及び/又は BET 比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ を大幅に下回ると、未粉砕のビスカルバモイルヒドラジンと同様に、成形性の向上が不十分となり、製剤化により得られるペレットの強度が低下する可能性が生ずる。本発明における平均粒子径は、レーザー回折
- 20 式粒度分布測定装置[(株)ホリバ製作所製]を用いて測定したものである。また、本発明における BET 比表面積は、BET 比表面積測定装置[(株)島津製作所製]

を用いて測定したものである。

このようにして得られる微粉状ビスカルバモイルヒドラジンは、そのまま、ガス発生基剤として用いることができるが、成形性や得られるガス発生剤の燃焼性能をより一層向上させるという観点からは、顆粒化して用いるのが更に好ましい。顆粒の粒径は、通常 0.05 ~ 1 mm 程度、好ましくは 0.1 ~ 0.5 mm 程度とするのがよい。顆粒化するに当たっては、公知の方法が採用でき、例えば、微粉状ビスカルバモイルヒドラジンに必要な
10 に応じて適量の水又は温水を加え、造粒及び乾燥すればよい。造粒に当たっては公知の方法が採用でき、例えば、スクリー型、ロール型、ブレード型、自己成形型、ラム型等の各種の押出造粒機を用いる方法等を挙げることができる。また、転動造粒法、スプレードライ法等を採
15 用してもよい。

本発明ガス発生剤の他の一つの有効成分である酸化剤としては、硝酸塩又はオキソハロゲン酸塩を単独で使用するか、或いは硝酸塩とオキソハロゲン酸塩とを併用する。

20 硝酸塩としては、例えば、硝酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等のアルカリ金属塩、硝酸マグネシウム、硝酸バリウム、硝酸ストロンチウム等のアルカリ

土類金属塩、硝酸アンモニウム等のアンモニウム塩等を挙げるができる。その中でもアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等が好ましく、硝酸カリウム、硝酸ストロンチウム等が特に好ましい。

- 5 オキソハロゲン酸塩としては公知のものが使用でき、例えば過ハロゲン酸塩、ハロゲン酸塩等を挙げるができる。過ハロゲン酸塩の具体例としては、例えば、過塩素酸リチウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウム、過臭素酸リチウム、過臭素酸カリウム、過臭素酸ナ
- 10 トリウム等のアルカリ金属塩、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸バリウム、過塩素酸カルシウム、過臭素酸マグネシウム、過臭素酸バリウム、過臭素酸カルシウム等のアルカリ土類金属塩、過塩素酸アンモニウム、過臭素酸アンモニウム等のアンモニウム塩等が挙げられる。ハロ
- 15 ゲン酸塩の具体例としては、例えば、塩素酸リチウム、塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、臭素酸リチウム、臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウム等のアルカリ金属塩、塩素酸マグネシウム、塩素酸バリウム、塩素酸カルシウム、臭素酸マグネシウム、臭素酸バリウム、臭素酸カル
- 20 シウム等のアルカリ土類金属塩、塩素酸アンモニウム、臭素酸アンモニウム等のアンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、ハロゲン酸及び過ハロゲン酸のアルカ

リ金属塩が好ましく、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム等が特に好ましい。

硝酸塩及びオキソハロゲン酸塩は市販品をそのまま使用することもでき、またその形状、粒径等は特に制限されず、例えばその配合量、各成分との配合比率、エアバッグの容量等の各種条件に応じて適宜選択して使用すればよい。

また、硝酸塩又はオキソハロゲン酸塩を単独で使用する場合及び硝酸塩とオキソハロゲン酸塩とを併用する場合のいずれにおいても、これら酸化剤の配合量は、通常酸素量を基準としてビスカルバモイルヒドラジンを完全に酸化燃焼し得る化学量論量とすればよいが、ガス発生基剤及び酸化剤の配合割合を適宜変更させることにより、燃焼速度、燃焼温度（ガス温度）、燃焼ガス組成等を任意に調整できるので、広い範囲から適宜選択することができ、例えば、ビスカルバモイルヒドラジン100重量部に対して硝酸塩、オキソハロゲン酸塩又は硝酸塩とオキソハロゲン酸塩を10～400重量部程度、好ましくは100～240重量部程度配合してもよい。尚、硝酸塩とオキソハロゲン酸塩とを併用する場合、これらの混合割合は特に制限されず適宜選択すればよい。オキソハロゲン酸塩の配合比が前記の量より多いと燃焼温度が高

くなり、爆轟の可能性が生じ、浮遊粒子状物質となるアルカリ金属のハロゲン化物、例えば塩化カリウムが多量に生成するので、好ましくない。

本発明のエアバッグ用ガス発生剤において、有効成分の一つとなる燃焼触媒は、主に燃焼温度を下げ、ガス中のCO及び／又はNO_xの濃度を低減化する作用を有するものと考えられる。燃焼触媒としては、周期律表第4～6周期の金属の酸化物、加熱により前記金属酸化物を生成し得る含酸素金属化合物、ヘテロポリ酸等が使用される。

周期律表第4～6周期の金属の酸化物の具体例としては、例えば、酸化銅、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化ホルミウム、酸化イットルビウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン等を挙げることができる。これらの中でも、酸化銅、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化鉄、酸化錫、酸化亜鉛、酸化クロム等が好ましく、CuO、CoO、NiO、Ni₂O₃、MoO₃、WO₃、Cr₂O₃、TiO₂、SnO、ZnO、Fe₂O₃等が更に好ましい。これらの金属酸化物には、

その水和物も包含される。タングステン酸化物の水和物を例にとれば、 $WO_3 \cdot H_2O$ 等である。これらの金属酸化物としては、好ましくはBET比表面積が $5 m^2/g$ 以上、より好ましくは $10 m^2/g$ 以上、更に好ましくは
5 $40 m^2/g$ 以上のものを使用するのがよい。尚、上記金属酸化物の中で、 MoO_3 、 WO_3 等は、CO濃度及び
NO_x濃度を同時に低減化し得るという好ましい特性を有している。

加熱により周期律表第4～6周期の金属の酸化物を生成し得る含酸素金属化合物としては特に制限されず、公
10 知のものを使用できる。加熱により MoO_3 を生成する含酸素モリブデン化合物を例にとれば、モリブデン酸コバルト、モリブデン酸ニッケル等のモリブデン酸の第VIII
属金属塩、モリブデン酸、水酸化モリブデン等である。
15 また、加熱により WO_3 を生成する含酸素タングステン化合物は、例えば、タングステン酸とその金属塩等である。タングステン酸の金属塩としては、例えば、タングステン酸リチウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩、タングステン酸カル
20 シウム、タングステン酸マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、タングステン酸コバルト、タングステン酸ニッケル、タングステン酸鉄等の第VIII属金属塩、タングス

テン酸銅等を挙げることができる。

ヘテロポリ酸の具体例としては、例えば、リンモリブデン酸、リントングステン酸、これらの金属塩等を挙げることができる。ヘテロポリ酸の金属塩としては特に制限されないが、例えば、Co塩、Ni塩、Fe塩等の第VIII属金属塩、Mg塩、Sr塩、Pb塩、Bi塩等を挙げることができる、これらの中でも第VIII属金属塩が好ましく、Co塩が特に好ましい。

これらの燃焼触媒の中でも、CuO、CoO、NiO、Ni₂O₃、MoO₃、WO₃、加熱によりMoO₃を生成する含酸素モリブデン化合物、加熱によりWO₃を生成する含酸素タングステン化合物、リンモリブデン酸コバルト、Cr₂O₃、TiO₂、SnO、ZnO、Fe₂O₃等が特に好ましく、CoO、NiO、Ni₂O₃、MoO₃、WO₃、モリブデン酸の第VIII属金属塩、リンモリブデン酸コバルト等がより一層好ましい。

上記燃焼触媒は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。

燃焼触媒の粒径は特に制限はなく、例えば、その配合量、他の成分との配合比率、エアバッグの容量等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択すればよい。本発明のガス発生剤に燃焼触媒を配合する場合、その配合量は

特に制限はなく、併用する他の成分の種類や配合比率、エアバッグの容量等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できる。

5 燃焼触媒の配合量は、酸化剤としてオキソハロゲン酸塩及び硝酸塩をそれぞれ単独で使用するか又は両方を併用するかにより異なる。

酸化剤としてオキソハロゲン酸塩又は硝酸塩を単独で使用する場合、COとNO_xの両方のより一層の低減化を達成するという観点からは、ガス発生基剤と酸化剤の
10 合計量100重量部に対して通常5～150重量部程度、好ましくは10～120重量部程度、より好ましくは30～80重量部程度とすればよい。

酸化剤としてオキソハロゲン酸塩と硝酸塩とを併用する場合、COとNO_xの両方のより一層の低減化を達成
15 するという観点からは、ガス発生基剤と酸化剤との合計量100重量部に対して通常0.1～30重量部程度、好ましくは0.5～25重量部程度、より好ましくは3～15重量部程度とすればよい。

尚、加熱により金属酸化物を生成する含酸素金属化合物を用いる場合は、生成する金属酸化物の量が上記規定
20 の範囲内になるようにすればよい。

本発明のエアバッグ用ガス発生剤には、更に燃焼調節

剤を配合するのが好ましい。燃焼調節剤は、一般的に燃焼温度を下げたり、燃焼速度を調節したり、ガス発生剤の製造、輸送、保存等の工程において、ガス発生剤が火災等に巻き込まれ又は強い衝撃を受けて爆轟するのを防止したりするために使用される。

燃焼調節剤としては、例えば、下記（イ）～（チ）のもの等を挙げることができる。

- （イ）B、Al、Mg、Ti、Zr、Mo等の金属単体
- （ロ）Al、Mg、Si、B等の周期律表第2～3周期元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩（好ましくは、 B_2O_3 、水酸化アルミニウム、ベントナイト、アルミナ、珪藻土、二酸化珪素等）
- （ハ）Na、K等のアルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩、酸化物
- （ニ）Ca、Mg、Ba、Sr等のアルカリ土類金属の炭酸塩、重炭酸塩
- （ホ）前記（ロ）乃至（ハ）以外の、周期律表第4～6周期元素（例えば、Zn、Cu、Fe、Pb、Ti、V、Ce、Ho、Ca、Yb等）の塩化物、炭酸塩、硫酸塩
- （ヘ）カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、これらのエーテル、微結晶性セルロース粉末等のセルロース系化合物

(ト) 可溶性デンプン、ポリビニルアルコール、その部分ケン化物等の有機高分子化合物

(チ) グリシン等のアミノ酸、アスコルビン酸、クエン酸等の有機カルボン酸等の有機酸

- 5 上記燃焼調節剤の中でも、例えば、(イ)～(ニ)や(チ)の化合物が好ましく、B、Al、Ti、Zr等の金属単体、 B_2O_3 、 Al_2O_3 等の金属酸化物、炭酸リチウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩、水酸化アルミニウム
- 10 ム等の金属水酸化物、グリシン等のアミノ酸等が特に好ましい。

- 燃焼調節剤は、1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。燃焼調節剤は市販品をそのまま使用してもよい。また、その粒度は特に制限されず、例えば、その
- 15 配合量、他成分との配合比率、エアバッグの容量等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択すればよい。

- 本発明のガス発生剤に燃焼調節剤を配合する場合、その配合量は特に制限されず、ビスカルバモイルヒドラジンと酸化剤との混合比率、燃焼調節剤そのものの種類、
- 20 併用する他の成分の種類、エアバッグの容量等の各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常ビスカルバモイルヒドラジンと酸化剤との合計量100重量部

に対して、0.5～50重量部程度、好ましくは1～30重量部程度、より好ましくは3～15重量部程度とすればよい。尚、燃焼調節剤として硼素を用いる場合、より低い燃焼温度及び適度な燃焼速度を得るという観点から、その使用量はビスカルバモイルヒドラジンと酸化剤との合計量100重量部に対して0.5～5重量部程度、好ましくは1～3重量部程度とするのがよい。

本発明のエアバッグ用ガス発生剤においては、スラグ形成剤を添加することができる。スラグ形成剤は、ガス発生剤の燃焼後に発生する残渣を固形化し、エアバッグインフレーター内のフィルターによって除去し易くするための添加剤である。スラグ形成剤としては公知のものを使用でき、例えば、既に燃焼調節剤として例示した二酸化珪素やアルミナ、酸化ホウ素（特に B_2O_3 ）等を挙げることができ、これらの1種を単独で使用でき又は2種以上を併用できる。本発明のガス発生剤にスラグ形成剤を配合する場合、その配合量は特に制限されず、ガス発生剤の組成等に応じて広い範囲から適宜選択すればよい。例えば、二酸化珪素をスラグ形成剤として用いる場合、その配合量は、モル比で酸化剤の1/2付近が適当である。アルカリ土類金属を含む酸化物及び反応して酸化物を生成するアルカリ土類金属化合物、例えば酸化ス

トロンチウムや硝酸ストロンチウム等もスラグ形成剤として使用できる。

更に、本発明のガス発生剤の好ましい特性を損なわない範囲で、従来からこの用途に用いられている各種添加
5 剤が配合されていてもよい。

更に本発明では、本発明のガス発生剤の好ましい特性を損なわない範囲で、硝酸塩及びオキソハロゲン酸塩以外の公知の酸化剤の少なくとも1種を併用することができる。該酸化剤としては特に制限されず、従来から当該
10 分野で使用されるものから適宜選択すればよいが、高温下で酸素を発生及び／又は供給し得るものが好ましく、例えば、亜硝酸塩、金属過酸化物、超酸化物、オゾン化合物等を挙げることができる。亜硝酸塩としては、例えば、
15 ム等のアルカリ金属塩、亜硝酸マグネシウム、亜硝酸バリウム、亜硝酸カルシウム等のアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。金属過酸化物としては、例えば、過酸化リチウム、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム等のアルカリ金属塩、過酸化マグネシウム、過酸化カルシウム、過酸化バリウム等のアルカリ土類金属塩等を挙げ
20 ることができる。超酸化物としては、例えば、超酸化ナトリウム、超酸化カリウム等のアルカリ金属化合物、超

酸化カルシウム、超酸化ストロンチウム、超酸化バリウム等のアルカリ土類金属化合物、超酸化ルビジウム、超酸化セシウム等を挙げることができる。オゾン化合物としては、例えば、一般式 MO_3 (式中 M は Na、K、Rb、Cs 等の I a 族元素を示す。) で表わされる化合物が挙げられる。本発明においては、二硫化モリブデン等の金属硫化物、ビスマス含有化合物、鉛含有化合物等も酸化剤として使用できる。これらの酸化剤は市販品をそのまま使用することもでき、またその形状、粒径等は特に制限されず、例えばその配合量、併用する各成分の種類や配合比率、エアバッグの容量等の各種条件に応じて適宜選択して使用すればよい。

上記の本発明ガス発生剤の好ましい実施態様には、スラグ形成剤及びそれ以外の公知の添加剤が含まれていてもよい。

本発明においては、本発明のガス発生剤の熱安定性、製剤化のし易さ等をより一層向上させるために、ガス発生基剤及び／又はガス発生基剤以外の成分の少なくとも 1 種に、カップリング剤又はキレート剤を用いて表面処理を施してもよい

。カップリング剤としては特に制限されず公知のものを使用でき、例えば、γ-アミノプロピルトリエトキシシ

- ラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート等のチタネート系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤等を挙げることができる。またキレート剤としても公知のものを使用でき、例えば、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)及びその金属塩(EDTA \cdot 2Na塩、EDTA \cdot 2K塩、EDTA \cdot 2Li塩、EDTA \cdot 2アンモニウム塩等)、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム等を挙げることができる。表面処理は通常の方法に従い、適当な溶媒中又は無溶媒下で、被処理成分とカップリング剤及び／又はキレート剤とを混合することにより行なわれる。
- 15 本発明のガス発生剤は、ビスカルバモイルヒドラジン、酸化剤及び必要に応じてその他の成分を通常の方法に従って混合することにより、製造される。

本発明のガス発生剤は、適当な形状に製剤化することができる。例えば、本発明のガス発生剤にバインダーを適量混合して打錠又は打錠乾燥すればよい。その際、水又は温水を適量加えるのが安全上特に好ましい。バインダーとしては斯かる目的に常用されているものを使用す

20

ればよい。製剤形状は特に制限はなく、例えば、ペレット状、ディスク状、球状、棒状、中空円筒状、こんぺい糖状、テトラポット状等を挙げることができ、無孔のものでもよいが有孔状のもの（例えば煉炭状のもの）でもよい。更に、ペレット状、ディスク状のものは、片面又は両面に1個～数个程度の突起を設けてもよい。突起の形状は特に制限されず、例えば、円柱状、円錐状、多角錐状、多角柱状等を挙げることができる。更に、本発明ガス発生剤の製剤の大きさも特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるが、燃焼温度をより一層低くし且つより一層適度な燃焼速度を得るために、粒径0.3～1.5 mm程度、好ましくは前記粒径の粒状に製剤化するのがよい。

或いは、本発明ガス発生剤の各成分をそれぞれ単独で製剤化し、これらを混合して使用してもよい。

上記のようにして製剤化された本発明ガス発生剤は、ポリエチレン等の合成樹脂製又は金属製の容器に充填することにより、安全に保管及び輸送することができる。

本発明ガス発生剤は、自動車に限定されず、各種輸送用機器に搭載されるエアバッグシステムのガス発生源として好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例、比較例及び試験例を挙げ、本発明を具体的に説明する。以下において用いた原料の製造会社は特に断らない限り、次の通りである。

ビスカルバモイルヒドラジン (B C H) : 大塚化学

5 (株) 製

アゾジカルボンアミド (A D C A) : 大塚化学 (株)
製

硝酸カリウム : 大塚化学 (株) 製

過塩素酸カリウム : 日本カーリット (株) 製

10 二酸化珪素 : 商品名ニップシール N P S、日本シリカ
工業 (株) 製

可溶性デンプン (デンプン) : 試薬一級品、和光純薬
(株) 製

15 CuO : 比表面積 $48 m^2/g$ 及び平均粒子径約 7.4
 μm 、日揮化学 (株)

MoO_3 : 日本無機化学工業 (株)

また、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断わらない限りそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

20 実施例 1

ビスカルバモイルヒドラジン 45 部、過塩素酸カリウム 72.1 部、硝酸カリウム 10 部、 MoO_3 10 部及び

二酸化珪素 1 部の各粉末をよく混合し、これにデンプン含有量が 3. 5 部となるように可溶性デンプンの 20 % 水溶液を加えて更に混合し、湿潤粉体を製造した。この湿潤粉体を造粒機により造粒し、得られた湿潤顆粒を乾燥し、更に油圧式打錠成形機にて押圧し、ガス発生剤のペレット（径 6 mm、厚さ 3 mm、重量 0. 15 g）を製造した。

実施例 2

過塩素酸カリウムの配合量を 67. 7 部に変更し、且つ MnO_2 に代えて CuO 10 部を使用する以外は、実施例 1 と同様にして本発明ガス発生剤のペレットを製造した。

比較例 1

アゾジカルボンアミド 45 部、過塩素酸カリウム 56. 3 部、硝酸カリウム 10 部、二酸化珪素 1 部及び MnO_2 6 部の各粉末をよく混合し、これにデンプン含有量が 1. 5 部となるように可溶性デンプンの 10 % 水溶液を加えて更に混合し、湿潤粉体を製造した。この湿潤粉体を造粒機により造粒して乾燥した後、更に打錠成形機にて押圧し、ガス発生剤のペレット（径 6 mm、厚さ 3 mm、重量 0. 15 g）を製造した。

試験例 1

径 7 mm のガス噴出孔を備え、伝火薬としてボロン／硝酸カリウム 0.8 g が装填されたインフレーターの燃焼室に、実施例 1 ～ 2 及び比較例 1 で得られたガス発生剤のペレットを充填した板厚 0.3 mm のアルミニウム製カップを装填した。このインフレーターを 60 リットルタンク内に設置し、電流を流して作動させてガス発生剤のペレットを燃焼させ、インフレーター内及び 60 リットルタンク内の圧力及び温度を測定した。また燃焼後の 60 リットルタンク内のガスを採取孔より 1 リットルテドラーバッグに採取し、ガス中の CO 濃度及び NO_x 濃度を検知管を用いて測定した。結果を表 1 に示す。

尚、表 1 中の英記号は下記の意味である。

CPmax : インフレーター内の燃焼室 (チャンバー) 内の最大圧力 (kgf / cm²)。

15 TPmax : 60 リットルタンク内の最大圧力 (kgf / cm²)。ガス発生剤のガス発生能力を示すパラメーターである。

tTPmax : 60 リットルタンク内の圧力が最大になるまでの所要時間 (msec)。エアバッグが展開する時の、展開速度を模擬するパラメーター。

20 tTP90 : 60 リットルタンク内の圧力が最大値の 90 % になるまでの所要時間 (msec)。エアバッグ

が展開する時の、展開速度を模擬するパラメーター。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
充 填 量 (g)	4 0	4 0	3 0
C P max(Kgf/cm ²)	1 0 2	1 0 2	6 2
T P max(Kgf/cm ²)	1 . 2	1 . 4	0 . 7
t T P max(msec.)	2 8	6 0	2 5 0
t T P 9 0 (msec.)	1 7	3 0	1 7 0
タンク温度 (°C)	7 5	7 7	3 0
C O 濃度 (%)	0 . 4 8	0 . 5 0	0 . 6 5
C O ₂ 濃度 (%)	7 . 4	7 . 3	5 . 5
N O x 濃度 (ppm)	1 2 0 0	1 5 0 0	1 6 0 0

表 1 から、本発明のガス発生剤が、アゾジカルボンアミドをガス発生基剤とするガス発生剤と同等の燃焼速度を有し、後ガス中の C O や N O x 等の有毒成分の濃度も同等程度に低いことが判る。

比較例 2

ビスカルバモイルヒドラジンに代えてアゾジカルボンアミドを用いる以外は、実施例 2 と同様に操作し、ガス発生剤のペレットを製造した。

試験例 2

実施例 2 で得られたガス発生剤のペレットを、107℃の恒温機中にて400時間保存して重量残存率(%)を算出し、ガス発生基剤の分解の程度を調べた。実施例

2 のガス発生剤は、重量残存率が 99.5% 以上であり、ビスカルバモイルヒドラジンが実質的に分解していないことが確認された。

一方、比較例 2 のガス発生剤についても、保存時間を 5 190 時間とする以外は上記と同様にして重量残存率 (%) を調べたところ、重量残存率は 75% であった。保存時間が本発明のガス発生剤のペレットの 1/2 以下であるにもかかわらず、アゾジカルボンアミドの分解がかなり進行していることが判る。

10 以上の結果から、本発明のガス発生剤が、アゾジカルボンアミドをガス発生基剤とするガス発生剤に比べ、熱安定性が非常に高いことが明らかである。

試験例 3

実施例 2 及び比較例 2 のガス発生剤の燃焼温度を、
15 NASA の熱平衡計算プログラム (B. J. McBride, "CET89 - Chemical Equilibrium with Transport Properties, 1989Com", COSMIC Program #LEW-15113(1989), NASA、以下このプログラムを「CET89」という) に基づいてシミュレーション計算したところ、実施例 2 のガス発生剤
20 は約 2100 K、比較例 2 のガス発生剤は約 2300 K であった。

以上の様に、本発明のガス発生剤は、アゾジカルボン

アミドをガス発生基剤とするガス発生剤に比べ、燃焼温度が約 200 K 低いことが判る。

実施例 3

下記表 2 に記載の配合量（部）で各成分を用い、実施例 1 と同様に操作して、本発明のガス発生剤のペレットを製造した。

表 2

試料No.	BCH	KClO ₄	デソブソ	SiO ₂	KNO ₃	燃焼触媒
1	45	67.70	3.5	1	10	CuO 10
2	45	62.15	3.0	1	10	CuO 10
3	45	72.05	3.0	1	10	MoO ₃ 10
4	45	72.05	3.0	1	10	WO ₃ 10
5	45	72.05	3.0	1	10	ZnO 10
6	45	72.05	3.0	1	10	Fe ₂ O ₃ 10

試験例 4

実施例 3 で得られた本発明ガス発生剤の各ペレットを用い、試験例 1 と同様に操作して、ガス発生剤の燃焼性能及び後ガス中の CO 濃度と NO_x 濃度を調べた。

結果を表 3 に示す。

表 3

試料 No. 量(g)	CPmax kgf/cm ²	TPmax	tTPmax msec	tTP90	Ttemp. ℃	CO %	CO ₂ %	NO _x ppm
1 40	150	1.8	26	15	118	0.36	7.7	1250
2 40	94	1.3	93	51	—	0.56	7.2	1550
3 40	110	1.0	420	191	79	0.55	7.1	1150
4 40	104	0.7	1292	—	63	0.53	7.2	1450
5 40	82	0.8	988	—	68	0.58	6.8	1350
6 40	100	0.8	22	13	80	0.75	7.0	1130

表 3 から、本発明のガス発生剤が、優れた燃焼性能を有し、後ガス中の CO 濃度や NO_x 濃度が低いことが判る。

実施例 4 及び比較例 3

下記表 4 に記載の配合量（部）で各成分を用い、実施例 1 と同様に操作して、本発明のガス発生剤のペレットを製造した。尚、表 4 において、No. 1 ～ 18 のガス発生剤が実施例 4 であり、No. 19 ～ 20 のガス発生剤が比較例 3（ドイツ公開公報第 1 9 5 1 6 8 1 8 号に記載のもの）である。

表 4

No.	BCH	KClO ₄	デソフソ	SiO ₂	KNO ₃	燃焼触媒	燃焼調節剤
1	45	59.10	3.0	1.0	20	CuO 10	—
2	45	50.60	3.0	1.0	30	CuO 10	—
3	45	42.00	3.0	1.0	40	CuO 10	—
4	45	63.40	3.5	1.0	10	CuO 20	—
5	45	72.00	3.5	1.0	10	MoO ₃ 20	—
6	45	71.80	5.0	1.0	10	CuO 10	MgCO ₃ 10
7	45	71.80	5.0	1.0	10	CuO 10	B ₂ O ₃ 5.5
8	45	72.00	3.5	1.0	10	MoO ₃ 10	B ₂ O ₃ 5.5
9	45	60.70	3.5	1.0	10	CuO 10	CaO ₂ 20
10	45	73.80	5.0	1.0	—	CuO 25	—
11	45	62.90	5.0	1.0	—	CuO 50	—
12	45	52.00	5.0	1.0	—	CuO 75	—
13	45	41.10	5.0	1.0	—	CuO 100	—
14	45	63.30	5.0	1.0	10	CuO 20	Al(OH) ₃ 10
15	45	76.20	3.5	1.0	10	CuO 10	CaCO ₃ 10
16	45	76.20	3.5	1.0	10	CuO 10	LiCO ₃ 10
17	45	76.25	3.5	1.0	10	CuO 10	Al(OH) ₃ 10
18	45	76.25	3.5	1.0	10	CuO 10	CaCO ₃ 10
19	45	80.60	3.5	1.0	—	—	CaCO ₃ 25
20	45	75.10	1.5	1.0	—	—	CaCO ₃ 20

試験例 5

実施例 4 及び比較例 3 で得られた本発明ガス発生剤の各ペレットを用い、試験例 1 と同様に操作して、ガス発生剤の燃焼性能及びガス中の CO 濃度と NO_x 濃度を調べた。結果を表 5 に示す。

表 5

試料 No.	量(g)	CPmax TPmax		tTPmax tTP90		Ttemp. ℃	C O %	C O ₂ %	N O x ppm	
		kgf/cm ²		msec						
5	1	40	120	1.3	64	34	95	0.41	7.0	2500
	2	40	104	1.0	115	57	78	0.34	6.8	2750
	3	40	80	0.8	201	77	67	0.36	6.2	3500
	4	40	88	1.2	76	36	87	0.37	8.0	1450
	5	40	118	0.9	384	—	82	0.52	7.1	>1200
	6	40	46	0.7	24	16	56	0.68	7.7	1280
	7	40	194	0.9	159	60	67	0.58	7.6	1500
	8	40	158	0.6	1364	—	57	0.47	6.7	1700
	9	40	118	1.1	74	26	80	0.52	7.4	1050
	10	35	122	1.2	21	13	77	0.37	7.3	950
10	11	40	194	1.4	19	10	60	0.47	7.5	370
	12	40	106	0.9	35	—	49	0.82	6.5	980
	13	40	162	0.4	22	—	35	1.02	5.8	1650
	14	40	196	1.4	19	9	86	0.38	6.7	1050
	15	40	120	1.3	23	14	63	0.37	8.5	950
	16	40	204	1.8	27	8	72	0.27	9.0	1200
	17	40	82	0.7	16	12	52	0.60	6.9	800
	18	40	122	0.8	23	14	65	0.61	9.0	700
	19	40	86	0.1	42	—	33	0.35	2.0	200
	20	40	100	<0.1	—	—	25	0.16	1.2	120

比較例 3 (No. 19 ~ 20) のガス発生剤は、
 TPmax が 0.1 kgf/cm² 又はそれ以下と著しく低
 く、且つ CO₂ 濃度が 2.0 % 又は 1.2 % であることか
 ら、不完全燃焼を起こしていることが明らかである。

実施例 5 及び比較例 4

下記表 6 に記載の配合量 (部) で各成分を用い、実施

例 1 と同様に操作して、本発明のガス発生剤のペレット（実施例 5）及び特開平 7 - 3 0 0 3 8 3 号公報に記載のガス発生剤のペレット（比較例 4）を製造した。これらのガス発生剤について、下記の試験を行った。結果を表 6 に併記する。

1) 熱化学計算温度（「 T_c 」とする）

N A S A の熱平衡計算プログラム（C E T 8 9）に基づいて、ガス発生剤の熱化学計算温度（断熱火炎温度）を算出し、燃焼温度を知る目安とした。

10 2) D S C 発熱分解開始温度（「 T_{DSC} 」とする）

D S C（示差走査熱量測定）の発熱分解開始温度（ T_{DSC} ）を測定し、ガス発生剤の熱安定性を調べた。

エアバック用ガス発生剤の熱安定性は、該ガス発生剤が装填されたインフレーターを 107°C で 400 時間保持した後作動させて、ガス発生性能が加熱前と変わらないことによって評価される。この方法に準拠したのが、既に試験例 2 で示した様に、ガス発生剤をキャニスターに充填し、 107°C で 400 時間保持してガス発生剤の減量を量り、熱安定性を評価する方法（加熱減量試験）である。

本発明者は加熱減量試験の結果と D S C（示差走査熱量測定）の発熱分解開始温度（ T_{DSC} ）との間の相関関係

を研究し、T DSCが473 K以上であれば加熱減量試験に合格することを見い出し、この知見に基づいてガス発生剤の熱安定性を評価した。

3) スtrand燃焼速度試験(「r」とする)

- 5 ガス発生剤を縦横7 mm、長さ30 mmの角型棒状のstrandに成型し、上端を残してレストリクターを塗布し、試料体を作製した。この試料体を内容積約1リットルの圧力容器中で窒素加圧下(70 kg/cm²)に燃焼させて時間-圧力曲線を記録し、線燃焼速度(mm/sec)
- 10 s e c)を算出した。線燃焼速度が大きい程、爆轟性が大きくなる傾向にある。

4) 爆轟性試験

- ガス発生剤の爆轟伝播性は国連勧告のギャップ試験によって調べた。内径40 mm、外径48 mmの引き抜き
- 15 鋼管に試料(ガス発生剤)を充填し、下端に160 gのペントライト(P E T N / T N T = 50 / 50)伝爆薬と6号雷管を装着し、上端に100 mm × 100 mm × 3 mm(厚さ)の軟鋼板を証拠板として置いた。6号雷管に通電して該雷管と伝爆薬を起爆した。試料が爆轟を
- 20 伝播したことは、鋼管が破片になることで判定した。不伝爆であることは、鋼管が破片とならず、未反応試料が残留していることで判定した。

表 6

	実施例 5	比較例 4
B C H	1 6 . 8	3 7 . 0
硝酸カリウム	6 4 . 2	—
二酸化珪素	1 4 . 0	—
可溶性デンプン	2 . 0	—
硼素	3 . 0	—
過塩素酸カリウム	—	6 1 . 0
T _c (K)	1 6 7 9	2 3 7 1
T _{DSC} (K)	5 3 8	5 3 5
r (mm/s)	3.9(6.7MPa)	20.4(7.0MPa)
爆轟性	不伝爆	伝爆

- 10 表 6 から、本発明のガス発生剤は燃焼温度が低く、熱安定性が良好で、爆轟性がなく、しかも燃焼を持続できるという好ましい特性を有することが明らかである。一方、特開平 7 - 3 0 0 3 8 3 号公報に記載のガス発生剤は適当な燃焼速度を持ち、熱安定性も良好であるが、燃
- 15 焼温度が高く、爆轟性があるという問題を有する。

実施例 6

- 下記表 7 に記載の配合量 (部) で各成分を用い、実施例 1 と同様に操作して、本発明のガス発生剤のペレットを製造し、これらのガス発生剤について、実施例 5 と同
- 20 様にして NASA の熱平衡計算プログラム (CET 89) に基づくガス発生剤の熱化学計算温度 (T_c) の算出、DSC 発熱分解開始温度 (T_{DSC}) の測定及びストランド

燃焼速度試験（「r」とする）試験を行った。結果を表 7 に併記する。

表 7

5

組 成					T DSC (K)	r (70kg/cm ²)	T c (K)
BCH	KNO ₃	デンプン	SiO ₂	珪素			
26.0	56.0	2.0	15.0	1.0	544.5	2.24	1746
23.9	58.0	2.0	13.9	2.0	542.5	2.66	1864
21.9	60.2	2.0	12.9	3.0	544.6	3.91	1982
19.8	62.3	2.0	11.9	4.0	547.5	5.56	2096
17.8	64.4	2.0	10.8	5.0	544.8	6.41	2212

実施例 7

10 ヒドラゾジカルボンアミド 29 部、硝酸カリウム 44 部、二酸化珪素 13 部、過塩素酸カリウム 12 部、表 8 に示す燃焼触媒 5 部及びデンプン 3 部からなるガス発生剤について、実施例 5 と同様にして DSC 発熱分解開始温度（T DSC）の測定及びストランド試験を行った。結果

15 を表 8 に併記する。

表 8

20

燃焼触媒	r (mm / s)	T DSC (K)
MoO ₃	16.8	517
CuO	7.4	541
CoMoO ₄	4.0	525
NiMoO ₄	3.7	526
NiO	3.6	539
SnO ₂	3.5	539
触媒なし	2.9	—

表 8 から、燃焼触媒、特に MoO_3 及び CuO の添加により、燃焼速度が増大することが明らかである。

実施例 8

表 9 に示す組成（重量部）のヒドラゾジカルボンアミ
ド、硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、二酸化珪素、デ
ンブレン及び燃焼調節剤からなるガス発生剤について、実
施例 5 と同様にして NASA の熱平衡計算プログラム
（CET89）に基づく熱化学計算温度（ T_c ）の算出
及びストランド試験を行った。結果を表 9 に併記する。

10

表 9

15

組 成						r m/sec	T _c (K)
BCH	KNO ₃	SiO ₂	KClO ₄	デソッソ	燃焼調節剤		
30.1	28.5	7.0	29.4	2.0	Ti 3	12.5	1667
31.0	26.6	7.1	30.2	2.0	Zr 3	18.3	1585
29.5	29.9	6.9	28.8	2.0	Al 3	13.2	1777
30.1	28.5	7.0	30.1	2.0	Mg 3	9.7	1714
31	33	10	24	2.0	なし	7.9	1447

表 9 から、燃焼調節剤、特に Zr、Al、Ti 等の添加により、燃焼速度が向上することが明らかである。

参考例 1

ビスカルバモイルヒドラジン 70 g を水 630 ml に
分散させ、これに、アルミン酸ナトリウム 1.68 g
（ビスカルバモイルヒドラジンに対しアルミナとして 1

20

%) を水 70 ml に溶解させた溶液を攪拌下に 8 分かけて滴下した。更に、攪拌下に硫酸（濃硫酸 1 部に水 15 部を添加したもの）を滴下し、60 分かけて pH 7 に調整した。引き続き 30 分間攪拌した後、硫酸を滴下して
5 pH 7 に再調整した。固形物（ビスカルバモイルヒドラジン）を濾取し、水洗して
pH 調整により生成した硫酸ナトリウムを除去し、
120 °C で 1 時間乾燥し、粗砕（10 メッシュ）し、改質ビスカルバモイルヒドラジンを製造した。改質ビスカル
10 ルバモイルヒドラジンは、中和により生成した水酸化アルミニウムがビスカルバモイルヒドラジン表面に特定の
状態で付着したものと推測される。この改質ビスカルバモイルヒドラジンの BET 比表面積は 3.38 m²/g で
あり、処理前（0.20 m²/g）に比べ著しく増大して
15 いた。

比較参考例 1

ビスカルバモイルヒドラジン 70 g と水酸化アルミニウム 1.07 g（アルミン酸ナトリウム 1.68 g を中和することにより生成する水酸化アルミニウムの理論
20 量）とを混合した。

比較参考例 2

ビスカルバモイルヒドラジン 70 g とアルミナ 0.7

2 g (水酸化アルミニウム 1.07 g を 200℃ 以上に加熱することにより生成するアルミナの理論量) とを混合した。

試験例 6

- 5 参考例 1 の改質ビスカルバモイルヒドラジン、比較参考例 1 ~ 2 のビスカルバモイルヒドラジン及び無処理のビスカルバモイルヒドラジン 0.3 g を、それぞれ、直径 10 mm × 深さ 7 mm の型 (石飛製作所 (株) 製) に入れ、杵をセットし、800 kgf でプレスし、ペレット
- 10 トを製造した。これらのペレットを硬度測定機 (商品名: N A N D N E S S T E S T E R K H T - 2 0 N、(株) 藤原製作所製) にセットし、ペレットに荷重を加えていき、ペレットが崩壊した時点での荷重をペレットの硬さとした。硬さの測定を複数回行い、平均値を算出
- 15 した。結果を表 10 に示す。

表 10

B C H	測定回数	ペレットの硬さ(kg)	R
実施例 1	9	1.22	0.45
比較例 1	9	0.55	0.35
比較例 2	9	0.25	0.25
無処理	9	0.45	0.30

20

表 10 において、「R」は測定における最大値と最小値の差を示す。

表 10 から、ビスカルバモイルヒドラジンに表面処理を施すことにより、無処理の場合及び単にビスカルバモイルヒドラジンと表面処理剤とを混合する場合に比し、ビスカルバモイルヒドラジンの成形性が著しく向上することが明らかである。

実施例 9

参考例 1 の改質ビスカルバモイルヒドラジン 45 部、過塩素酸カリウム 72.1 部、硝酸カリウム 10 部、酸化モリブデン 5 部及び二酸化珪素 1 部の各粉末をよく混合し、これにデンプン含有量が 1.5 部となるように可溶性デンプンの 20% 水溶液を加えて更に混合し、湿潤粉体を製造した。この湿潤粉体を造粒機により造粒し、得られた湿潤顆粒を乾燥し、更に油圧式打錠成形機にて押圧し、エアバッグ用ガス発生剤のペレット（径 6 mm、厚さ 3 mm、重量 0.15 g）を製造した。

実施例 10

過塩素酸カリウムの配合量を 67.7 部に変更し、且つ酸化モリブデンに代えて酸化銅 10 部を使用する以外は、実施例 9 と同様にして本発明エアバッグ用ガス発生剤のペレットを製造した。

比較のため、未改質のビスカルバモイルヒドラジンを用いる以外は、実施例 9 と同様に操作し、エアバッグ用

ガス発生剤のペレット（径 6 mm、厚さ 3 mm、重量 0.15 g）を製造した。

試験例 7

径 7 mm のガス噴出孔を備え、伝火薬としてボロン／
5 硝酸カリウム 0.8 g が装填されたインフレーターの燃
焼室に、実施例 9～10 のガス発生剤のペレット及び未
改質のビスカルバモイルヒドラジンを用いて製造された
ガス発生剤のペレットを充填した板厚 0.3 mm のアル
ミニウム製カップを装填した。このインフレーターを
10 60 リットルタンク内に設置し、電流を流して作動させ
てガス発生剤のペレットを燃焼させ、インフレーター内
及び 60 リットルタンク内の圧力及び温度を測定したと
ころ、いずれのものについても同程度の結果が得られた。
また燃焼後の 60 リットルタンク内のガスを採取孔より
15 1 リットルテドラーバッグに採取し、ガス中の CO 濃度
及び NO_x 濃度を検知管を用いて測定したところ、いず
れのものについても同程度の結果が得られた。

参考例 2

ビスカルバモイルヒドラジン（大塚化学（株）製、
20 BET 比表面積； 0.20 m²/g、メジアン径；
45.43 μm、以下同じ）100 g を水 1 リットルに
分散させ、攪拌下、これにカルボキシメチルセメロース

の 10% 水溶液 25 ml を加え、50℃ に加温しながら 2 時間混合した。攪拌を止め、沈殿したビスカルバモイルヒドラジンを濾取し、80℃ で 1 時間乾燥し、改質ビスカルバモイルヒドラジンを製造した。

5 参考例 3

ビスカルバモイルヒドラジン 100 g を水 1 リットルに分散させ、攪拌下、これにカルボキシメチルセメローズの 10% 水溶液 2.5 g、アクリル酸 1 ml (約 1 g) 及びアゾビス吉草酸 0.5 g を加え、80℃ に加温しながら 2 時間混合した。攪拌を止め、沈殿したビスカルバモイルヒドラジンを濾取し、80℃ で 1 時間乾燥し、改質ビスカルバモイルヒドラジンを製造した。

実施例 11

参考例 2 の改質ビスカルバモイルヒドラジン 45 部、
15 過塩素酸カリウム 72.1 部、硝酸カリウム 10 部、酸化モリブデン 5 部及び二酸化珪素 1 部の各粉末をよく混合し、これにデンプン含有量が 1.5 部となるように可溶性デンプンの 20% 水溶液を加えて更に混合し、湿潤粉体を製造した。この湿潤粉体を造粒機により造粒し、
20 更に油圧式打錠成形機にて押圧し、エアバッグ用ガス発生剤のペレット (径 6 mm、厚さ 3 mm、重量 0.15 g) を製造した。

実施例 1 2

参考例 2 の改質ビスカルバモイルヒドラジンに代えて参考例 3 のものを使用する以外は、実施例 1 1 と同様にして、エアバッグ用ガス発生剤のペレットを製造した。

- 5 比較のため、無処理のビスカルバモイルヒドラジンを
用いる以外は、実施例 1 1 と同様にして、エアバッグ用
ガス発生剤のペレットを製造した。

試験例 8

- 実施例 1 1 ~ 1 2 及び無処理のビスカルバモイルヒド
10 ラジンをを用いて得られた 3 種のエアバッグ用ガス発生剤
のペレットを、それぞれ、硬度測定機（商品名：H A R
D N E S S T E S T E R K H T - 2 0 N、（株）藤
原製作所製）にセットし、ペレットに荷重を加えていき、
ペレットが崩壊した時点での荷重をペレットの硬さとし
15 た。硬さの測定を複数回行い、平均値を算出した。結果
を表 1 1 に示す。

表 1 1

	測定回数	ペレットの硬さ(kg)
実施例 1 1	2 0	5. 3
実施例 1 2	2 0	7. 5
無処理	2 0	2. 8

20

試験例 9

径 7 mm のガス噴出孔を備え、伝火薬としてボロン／硝酸カリウム 0.8 g が装填されたインフレーターの燃焼室に、実施例 11～12 及び無処理のビスカルバモイルヒドラジンを用いて得られたガス発生剤のペレット

5 40 g を充填した板厚 0.3 mm のアルミニウム製カップを装填した。このインフレーターを 60 リットルタンク内に設置し、電流を流して作動させてガス発生剤のペレットを燃焼させ、インフレーター内及び 60 リットルタンク内の圧力及び温度を測定したところ、いずれのもの

10 についても同程度の結果が得られた。また燃焼後の 60 リットルタンク内のガスを採取孔より 1 リットルテドラーバッグに採取し、ガス中の CO 濃度及び NO_x 濃度を検知管を用いて測定したところ、いずれのものについても同程度の結果が得られた。

15 参考例 4

ビスカルバモイルヒドラジン（平均粒子径 52 μ m、BET 比表面積 0.2 m²/g、大塚化学（株）製）を、カウンタージェットミルで粉碎した。カウンタージェットミルによる粉碎条件は、空気圧 6.5 kgf/cm²、

20 回転数 15000 rpm、供給量 5 kg/時である。このようにして、平均粒子径 2 μ m、BET 比表面積 8.0 m²/g の微粉状ビスカルバモイルヒドラジンを製

造した。

参考例 5

造粒機（商品名：ハイスピードミキサー、深江工業（株）製）上にて、参考例 4 で得られた微粉状ビスカルバモイルヒドラジン 100 g に水 20 ml を徐々に加えて顆粒を生成させた。この顆粒を 80 °C で 1 時間乾燥し、平均粒子径 0.3 mm の微粉状ビスカルバモイルヒドラジンの顆粒を製造した。

実施例 13

10 参考例 4 の微粉状ビスカルバモイルヒドラジン 45 部、過塩素酸カリウム 72.1 部、硝酸カリウム 10 部、酸化モリブデン 5 部及び二酸化珪素 1 部の各粉末をよく混合し、これにデンプン含有量が 1.5 部となるように可溶性デンプンの 20 % 水溶液を加えて更に混合し、湿潤粉体を製造した。この湿潤粉体を造粒機により造粒し、更に油圧式打錠成形機にて押圧し、エアバッグ用ガス発生剤のペレット（径 6 mm、厚さ 3 mm、重量 0.15 g）を製造した。

実施例 14

20 参考例 4 の微粉状ビスカルバモイルヒドラジンに代えて参考例 5 の顆粒を使用する以外は、実施例 13 と同様にして、エアバッグ用ガス発生剤のペレットを製造した。

比較のため、参考例 4 の微粉状ビスカルバモイルヒドラジンに代えて、未粉碎のビスカルバモイルヒドラジンを用いる以外は、実施例 1 3 と同様にして、エアバッグ用ガス発生剤のペレットを製造した。

5 試験例 1 0

実施例 1 3 ～ 1 4 のガス発生剤のペレット及び未粉碎ビスカルバモイルヒドラジンを用いて得られたガス発生剤のペレットを、それぞれ、硬度測定機（商品名：H A R D N E S S T E S T E R K H T - 2 0 N、（株）藤原製作所製）にセットし、ペレットに荷重を加えていき、ペレットが崩壊した時点での荷重をペレットの硬さとした。硬さの測定を複数回行い、平均値を算出した。結果を表 1 2 に示す。

表 1 2

15

	測定回数	ペレットの硬さ(kg)
実施例 1 3	2 0	6. 7
実施例 1 4	2 0	5. 9
未粉碎 B C H	2 0	2. 8

試験例 1 1

径 7 m m のガス噴出孔を備え、伝火薬としてボロン／
20 硝酸カリウム 0. 8 g が装填されたインフレーターの燃焼室に、実施例 1 3 ～ 1 4 のガス発生剤のペレット及び

未粉碎ビスカルバモイルヒドラジンを用いて製造された
ガス発生剤のペレット40gを充填した板厚0.3mm
のアルミニウム製カップを装填した。このインフレーター
を60リットルタンク内に設置し、電流を流して作動
5 させてガス発生剤のペレットを燃焼させ、インフレーター
内及び60リットルタンク内の圧力及び温度を測定し
たところ、いずれのものについても同程度の結果が得ら
れた。また燃焼後の60リットルタンク内のガスを採取
孔より1リットルテドラーバッグに採取し、ガス中の
10 CO濃度及びNO_x濃度を検知管を用いて測定したとこ
ろ、やはり、いずれのものについても同程度の結果が得
られた。

15

20

請 求 の 範 囲

1. (1) ガス発生基剤であるビスカルバモイルヒドラ
ジン、(2) 酸化剤であるオキソハロゲン酸塩、(3)
酸化剤である硝酸塩、及び(4) 燃焼触媒を有効成分
5 とするエアバッグ用ガス発生剤。
2. 更に燃焼調節剤が配合された請求の範囲第1項に
記載のエアバッグ用ガス発生剤。
3. (1) ガス発生基剤であるビスカルバモイルヒドラ
ジン、(2) 酸化剤であるオキソハロゲン酸塩又は硝
10 酸塩、及び(3) 燃焼触媒を有効成分とするエアバ
ッグ用ガス発生剤。
4. 更に燃焼調節剤が配合された請求の範囲第3項に
記載のエアバッグ用ガス発生剤。
5. ビスカルバモイルヒドラジンが、無機系表面処理
15 剤で表面処理されているか、親水性高分子化合物又は
その架橋物で表面被覆されているか、或いは微粉碎さ
れたものである請求の範囲第1項又は第3項に記載の
エアバッグ用ガス発生剤。
6. 燃焼触媒が、周期律表第4～6周期の金属の酸化物、
20 加熱により前記金属酸化物を生成し得る含酸素金属化
合物及びヘテロポリ酸からなる群から選ばれる少なく
とも1種である請求の範囲第1項又は第3項に記載の

エアバッグ用ガス発生剤。

7. 燃焼触媒の配合量が、ガス発生基剤と酸化剤との
合計量 100 重量部に対して 0.5 ~ 30 重量部であ
る請求の範囲第 1 項に記載のエアバッグ用ガス発生剤。
- 5 8. 燃焼触媒の配合量が、ガス発生基剤と酸化剤との
合計量 100 重量部に対して 10 ~ 150 重量部であ
る請求の範囲第 3 項に記載のエアバッグ用ガス発生剤。
9. 燃焼調節剤が、B、Al、Mg、Ti、Zr 及び
Mo から選ばれる金属単体、周期律表第 2 ~ 3 周期元
10 素（アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く）の酸
化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、アルカリ金属の
炭酸塩、重炭酸塩、酸化物、アルカリ土類金属の炭酸
塩、重炭酸塩、前記以外の周期律表第 4 ~ 6 周期元素
の塩化物、炭酸塩、硫酸塩、セルロース系化合物、有
15 機高分子化合物、並びに有機カルボン酸からなる群か
ら選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 2 項又
は第 4 項に記載のエアバッグ用ガス発生剤。
10. 粒径 0.3 ~ 1.5 mm の粒状に成形された請
求の範囲第 1 項又は第 3 項に記載のエアバッグ用ガス
20 発生剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C06D5/00, C06B43/00, 29/00, 31/00, 45/20, B60R21/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C06D5/00, C06B43/00, 29/00, 31/00, 45/20, B60R21/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 95/00462, A1 (Automotive Systems Laboratory, Inc.), January 5, 1995 (05. 01. 95), Claims	1, 3, 5, 7-8, 10
Y	& JP, 8-500813, A & US, 5386775, A	2, 4, 6, 9
Y	JP, 7-223890, A (Nippon Koki Co., Ltd. and two others), August 22, 1995 (22. 08. 95), Claim; paragraphs (0011) to (0012), (0017) to (0018) & WO, 95/21805, A1 & EP, 694511, A1	1 - 10
Y	JP, 6-239683, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), August 30, 1994 (30. 08. 94), Claim; paragraphs (0012) to (0016) (Family: none)	1 - 10
Y	JP, 6-227884, A (Nippon Koki Co., Ltd. and two others), August 16, 1994 (16. 08. 94),	1 - 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

January 21, 1997 (21. 01. 97)

Date of mailing of the international search report

January 28, 1997 (28. 01. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02796

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim; paragraphs (0018) to (0022), (0024) & CN, 1083463, A	
Y	JP, 6-32690, A (Nippon Koki Co., Ltd. and two others), February 8, 1994 (08. 02. 94), Claim; paragraphs (0016) to (0021) & WO, 94/01381, A1 & EP, 607446, A1	1 - 10
P,X	JP, 8-169792, A (Miyata Industry Co., Ltd. and two others), July 2, 1996 (02. 07. 96), Claim; paragraphs (0011) to (0012), (0018); example 2 (Family: none)	1 - 10
P,X	JP, 8-143388, A (Nippon Oil and Fats Co., Ltd.), June 4, 1996 (04. 06. 96), Claim; paragraphs (0012) to (0020), (0025) to (0032); examples 1 to 14 & DE, 19516818, A1 & FR, 2719578, A1	1 - 10
P,Y	JP, 8-12481, A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), January 16, 1996 (16. 01. 96), Claim; paragraphs (0022) to (0036) (Family: none)	1 - 10
P,Y	JP, 7-300383, A (Nippon Oil and Fats Co., Ltd. and another), November 14, 1995 (14. 11. 95), Claim; paragraphs (0010) to (0011), (0016) to (0017); example 1 & DE, 19516818, A1 & FR, 2719578, A1	1 - 10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP96/02796

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 06 D 5/00, C 06 B 43/00, 29/00, 31/00, 45/20,
B 60 R 21/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C 06 D 5/00, C 06 B 43/00, 29/00, 31/00, 45/20,
B 60 R 21/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997年
 日本国実用新案登録公報 1996-1997年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO. 95/00462, A1 (AUTOMOTIVE SYSTEMS LABORATORY, INC.), 5. 1月. 1995 (05. 01. 95). CLAIMS	1, 3, 5, 7-8, 10
Y	& JP. 8-500813, A & US. 5386775, A	2, 4, 6, 9
Y	JP. 7-223890, A (日本工機株式会社 外2名). 22. 8月. 1995 (22. 08. 95). 特許請求の範囲, [0011] - [0012], [0017] - [0018] & WO. 95/21805, A1 & EP. 694511, A1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 01. 97

国際調査報告の発送日

28.01.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

電話番号 03-3581-1101 内線 3444

4H 9280

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P. 6-239683, A (ダイセル化学工業株式会社), 30. 8月. 1994 (30. 08. 94), 特許請求の範囲, [0012] - [0016] (ファミリーなし)	1-10
Y	J P. 6-227884, A (日本工機株式会社 外2名), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 特許請求の範囲, [0018] - [0022], [0024] & CN, 1083463, A	1-10
Y	J P. 6-32690, A (日本工機株式会社 外2名), 8. 2月. 1994 (08. 02. 94), 特許請求の範囲, [0016] - [0021] & WO, 94/01381, A1 & EP, 607446, A1	1-10
P, X	J P. 8-169792, A (宮田工業株式会社 外2名), 2. 7月. 1996 (02. 07. 96), 特許請求の範囲, [0011] - [0012], [0018], 実施例2 (ファミリーなし)	1-10
P, X	J P. 8-143388, A (日本油脂株式会社), 4. 6月. 1996 (04. 06. 96), 特許請求の範囲, [0012] - [0020], [0025] - [0032], 実施例1-14 & DE, 19516818, A1 & FR, 2719578, A1	1-10
P, Y	J P. 8-12481, A (大塚化学株式会社), 16. 1月. 1996 (16. 01. 96), 特許請求の範囲, [0022] - [0036] (ファミリーなし)	1-10
P, Y	J P. 7-300383, A (日本油脂株式会社 外1名), 14. 11月. 1995 (14. 11. 95), 特許請求の範囲, [0010] - [0011], [0016] - [0017], 実施例1 & DE, 19516818, A1 & FR, 2719578, A1	1-10